PCT/EP 0 0 / 0 4 9 6 0

BUNDESREPUBLIK DEUTS ILAND

PRIORITY DOCUMENT

COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 28 JUN 2000
WIPO PCT

EP00/04960

EN

Bescheinigung

Die Metallgesellschaft AG in Frankfurt am Main/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Verfahren zum Erzeugen von C₂- bis C₄-Olefinen aus einem C₄- bis C₈-Olefine enthaltenden Einsatzgemisch"

am 15. Juli 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol C 07 C 4/06 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.



München, den 19. Mai 2000

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag



Cex

Aktenzeichen: 199 33 063.8

Dign?

Metallgesellschaft AG Bockenheimer Landstr. 73-77

12. Juli 1999 wgn-fr/juni2810.doc

60325 Frankfurt/Main

Fall-Nr. 99 00 25

Verfahren zum Erzeugen von C_2 - bis C_4 -Olefinen aus einem C_4 - bis C_8 -Olefine enthaltenden Einsatzgemisch

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Erzeugen von C_2 -bis C_4 -Olefinen aus Wasserdampf und einem C_4 - bis C_3 -Olefine enthaltenden Einsatzgemisch, wobei man das Wasserdampf enthaltende Einsatzgemisch mit einer Eingangstemperatur von 300 bis $700\,^{\circ}$ C in einen Reaktor leitet, der eine Schüttung aus körnigem, formselektivem Zeolith-Katalysator enthält, wobei man aus der Schüttung ein Wasserdampf und C_2 - bis C_4 -Olefine enthaltendes Produktgemisch abzieht, welches man durch mindestens einen Kühler leitet.

Ein solches Verfahren ist aus DE 196 48 795 Al bekannt. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, dieses Verfahren weiter zu entwickeln und dabei möglichst kostengünstig zu arbeiten. Erfindungsgemäß geschieht dies beim eingangs

genannten Verfahren dadurch, daß man das aus dem Kühler kommende dampfförmige Produktgemisch verdichtet, wobei der Druck des Produktgemisches um 0,3 bis 7 bar und vorzugsweise mindestens 1 bar erhöht wird, daß man das verdichtete Produktgemisch durch einen indirekten Wärmeaustauscher leitet und darin das Produktgemisch soweit kühlt, daß unter Abgabe von Kondensationswärme ein wasserreiches Kondensat entsteht, daß man das kondensathaltige Produktgemisch in einen Separator leitet, aus welchem man ein wasserreiches Kondensat und, getrennt davon, ein dampfförmiges, C_2 - bis C_4 -Olefine enthaltendes Produktgemisch abzieht, daß man aus dem Separator kommendes, wasserreiches Kondensat entspannt und unter Ausnutzung der vorher bei der Kondensation abgegebenen Kondensationswärme im indirekten Wärmeaustauscher verdampft, daß man mindestens einen Teil des Wasserdampfs aus dem indirekten Wärmeaustauscher in eine Mischkammer leitet, welcher man das C_4 - bis C_8 -Olefine enthaltende Einsatzgemisch zuführt und daß man aus der Mischkammer ein Gemisch abzieht, welches man erhitzt und in den Reaktor leitet.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird durch die Erhöhung des Drucks um 0,3 bis 7 bar und vorzugsweise mindestens

1 bar die Kondensationstemperatur erhöht, so daß schon bei Abkühlung auf die erhöhte Kondensationstemperatur wasserreiches Kondensat anfällt. Das aus dem Separator kommende wasserreiche Kondensat wird um eine Druckdifferenz

von 0,3 bis 7 bar entspannt, so daß seine Verdampfungstemperatur unter die Kondensations-temperatur fällt, die zuvor durch Kompression angehoben worden war. Dadurch erreicht man, daß die bei der Kondensation anfallende Wärmemenge direkt wieder zur Verdampfung des wasserreichen Kondensats verwendet werden kann.

Es ist zweckmäßig, wenn das dem Reaktor zugeführte Gemisch aus Wasserdampf und Kohlenwasserstoffen diese Bestandteile im Gewichtsverhältnis von 0,5:1 bis 3:1 enthält. Im Reaktor ist der körnige Zeolith-Katalysator in Form einer Schüttung angeordnet. Die Korngrößen des Katalysators liegen üblicherweise im Bereich von 1 bis 8 mm. Der Zeolith ist vom Pentasil-Typ, er hat formselektive Eigenschaften. Im Katalysator liegt das Atomverhältnis Si:Al im Bereich von 10:1 bis 200:1. Die Primärkristallite des Alumosilikats haben vorzugsweise eine enge Körnungsverteilung mit Durchmessern im Bereich von 0,1 bis 0,9 μm ; die BET-Oberfläche liegt üblicherweise im Bereich von 300 bis 600 m^2/g , und das Porenvolumen (nach der Quecksilberporosimetrie) beträgt etwa 0,3 bis 0,8 cm^3/g . Als Bindemittel zum Zusammenhalten der Primärkristallite wird vorzugsweise Aluminiumoxidhydrat verwendet.

Das zu verarbeitende Einsatzgemisch, welches C_4 - bis C_7 Olefine enthält, kann in einem weiten Bereich variieren,
z. B. kann es sich um Leichtbenzin aus einer katalytischen
Crackanlage oder um ein Raffinat aus dem Produkt eines

Spaltofens (Steamcracker) handeln. Das Einsatzgemisch kann auch Kohlenwasserstoffe mit mehr als 8 C-Atomen pro Molekül enthalten, wobei diese höher siedenden Bestandteile vor dem Reaktor vorzugsweise, zumindest zum Teil, entfernt werden. Die Abtrennung muß jedoch nicht vollständig erfolgen, da längerkettige Moleküle für die Umsetzung im Reaktor nicht schädlich sind, sondern vor allem nur überflüssigen Ballast darstellen. Wenn man die längerkettigen Olefine in der Mischkammer abtrennen will, empfiehlt es sich, die Mischkammer als Kolonne mit einer gas- und flüssigkeitsdurchlässigen Packung auszubilden und das Einsatzgemisch auf den oberen Bereich der Packung zu leiten. Gleichzeitig leitet man eine Teilmenge des Wasserdampfs in den unteren Bereich der Packung, wobei diese Teilmenge so ausgewählt wird, daß die C_4 - bis C_3 -Olefine aus dem Einsatzgemisch verdampfen und zusammen mit dem Wasserdampf aus der Kolonne abgeführt werden. Die höher siedenden Kohlenwasserstoffe bleiben ganz oder weitgehend in der Kolonne und werden aus deren Sumpf zusammen mit gebildetem Wasser abgezogen.

Ausgestaltungsmöglichkeiten des Verfahrens werden mit Hilfe der Zeichnung erläutert. Es zeigt:

Fig. 1 ein Fließschema des Verfahrens und

Fig. 2 eine Abwandlung des Verfahrens der Fig. 1. Gemäß Fig. 1 leitet man das C_4 - bis C_8 -Olefine enthaltende Einsatzgemisch durch die Leitung (1) in die als Mischkammer

dienende Kolonne (2), die eine Packung (3) aus gas- und flüssigkeitsdurchlässigen Elementen, z.B. Böden, enthält. Gleichzeitig wird Wasserdampf durch die Leitung (4) herangeführt, der von unten in die Packung (3) eintritt und dabei das Einsatzgemisch verdampft und zum Kopf der Kolonne (2) mitnimmt. Das Gemisch aus Einsatzgemisch und Wasserdampf gelangt durch die Leitung (5) zu einem Wärmeaustauscher (6), in welchem die Temperatur des Gemisches erhöht wird. Schließlich strömt das Gemisch durch die Leitung (7) zu einem Erhitzer (8) , der gefeuert oder elektrisch betrieben werden kann, und verläßt diesen mit einer Temperatur im Bereich von 300 bis 700°C und vorzugsweise 400 bis 600°C. Mit dieser Temperatur wird das Gemisch durch die Leitung (9) in den Reaktor (10) geleitet, der eine Schüttung (11) aus einem formselektiven Zeolith-Katalysator vom Pentasil-Typ enthält. Das Si:Al-Atomverhältnis des Zeolithen liegt im Bereich von 10:1 bis 200:1. Die Zusammensetzung des Einsatzgemisches, welches man durch die Leitung (9) in den Reaktor (10) leitet, kann variieren, dabei empfiehlt es sich, den Aromatengehalt, wasserfrei gerechnet, auf höchstens 20 Gew.-% und vorzugsweise höchstens 10 Gew.-% einzustellen. Dies ist empfehlenswert, weil ein höherer Aromatengehalt durch Kohlenstoffablagerungen zum vorzeitigen Desaktivieren des

Katalysators führt. Ferner ist es zweckmäßig, wenn das Einsatzgemisch frei von Komponenten ist, die dreifache C-C-Bindungen oder konjugierte Doppelbindungen haben, da sie ebenfalls den Katalysator desaktivieren.

Die Umsetzung im Reaktor (10) erfolgt adiabatisch, so daß man aus der Schüttung ein Produktgemisch abzieht, dessen Temperatur 20 bis 80°C niedriger als die Eingangstemperatur ist. Der summierte Gehalt an Ethylen, Propylen und Butenisomeren im Produktgemisch, das man in der Leitung (12) abzieht, beträgt mindestens 60 Gew.-% und vorzugsweise mindestens 70 Gew.-% der olefinischen Bestandteile des Einsatzgemisches. Es empfiehlt sich, im Reaktor bei relativ niedrigen Drücken im Bereich von 0,2 bis 3 bar zu arbeiten. Üblicherweise liegen die Drücke im Reaktor im Bereich von 0,6 bis 1,5 bar.

Das Produktgemisch der Leitung (12) gibt einen Teil seiner Wärme im Wärmeaustauscher (6) ab, und es verläßt den Wärmeaustauscher in der Leitung (13) üblicherweise mit einer Temperatur im Bereich von 60 bis 200°C und einem Druck von 0,5 bis 3 bar. Im Verdichter (14) wird der Druck des dampfförmigen Produktgemisches um 0,3 bis 7 bar und zumeist um mindestens 1 bar erhöht, wobei die Temperatur, bei welcher sich Kondensat bildet, ebenfalls erhöht wird. Durch die Leitung (13a) strömt das verdichtete Gemisch zum indirekten Wärmeaustauscher (15). Im Wärmeaustauscher (15) sorgt man für eine intensive Kühlung, wobei wasserreiches Kondensat aus der Leitung (16) als Kühlmedium dient. Dieses Kondensat verdampft dabei, und der gebildete Wasserdampf wird durch die Leitung (4) in die Kolonne (2) geführt. In dem vom Verdichter (14) kommenden Produktgemisch bildet

sich durch die Kühlung im indirekten Wärmeaustauscher (15) wasserhaltiges Kondensat. Das Produktgemisch führt man durch die Leitung (17) in einen Abscheider (18) und zieht daraus durch die Leitung (19) das gewünschte C2- bis C4-Olefine enthaltende Produkt ab, welches noch in eine nicht dargestellte Nachreinigung gegeben werden kann. Das im Separator (18) anfallende wasserreiche Kondensat gelangt durch die Leitung (20) zunächst zu einem Entspannungsventil (21), wo es um eine Druckdifferenz von 0,3 bis 7 bar entspannt wird. Dabei kühlt sich das Kondensat weiter ab und seine Verdampfungstemperatur sinkt. Die weitere Nutzung dieses

Kondensats über die Leitung (16) wurde bereits erläutert.

Die Verfahrensvariante der Fig. 2 betrifft die Verarbeitung eines in der Leitung (1) herangeführten Einsatzgemisches, welches neben C_4 - bis C_8 -Olefinen auch höher siedende Bestandteile enthält. Soweit in Fig. 2 die gleichen Bezugsziffern wie in Fig. 1 verwendet werden, haben diese die bereits zusammen mit Fig. 1 erläuterte Bedeutung. Aus dem indirekten Wärmeaustauscher (15) zieht man in der Leitung (4) Wasserdampf ab, den man auf die Leitungen (4a) und (4b) aufteilt. Die in der Leitung (4a) strömende Wasserdampfmenge reicht aus, um die in der Leitung (1)

herangeführten C_4 - bis C_8 -Olefine in der Kolonne (2) zu verdampfen, wobei aber die höher siedenden Kohlenwasserstoffe weitgehend nicht verdampfen und sich als Flüssigkeit, zusammen mit Wasser, im Sumpf der Kolonne (2)

sammeln. Von da aus wird das Flüssigkeitsgemisch durch die Leitung (25) zu einem Abscheider (26) geführt, aus welchem man das abgeschiedene Wasser durch die Leitung (27) dem Kondensat der Leitung (16) zugibt. Die abgeschiedenen Kohlenwasserstoffe werden in der Leitung (28) aus dem Verfahren entfernt. Dem Gemisch aus Wasserdampf und C_2 - bis C_4 -Olefinen, das man in der Leitung (5) aus der Kolonne (2) abzieht, gibt man den zweiten Wasserdampf-Teilstrom zu, der in der Leitung (4b) abgezweigt wurde und führt das Gemisch zunächst zum Wärmeaustauscher (6), bevor die, zusammen mit Fig. 1, erläuterte Weiterbehandlung stattfindet.

Beispiele:

Es wird wie in der Zeichnung dargestellt gearbeitet, wobei der Zeolith-Katalysator vom Pentasiltyp ein Si: Al-Atomverhältnis von 70 aufweist. Das Einsatzgemisch des Beispiels 1 weist nur Kohlenwasserstoffe bis C; auf, im Beispiel 2 werden auch höhere Kohlenwasserstoffe verarbeitet.

Beispiel 1:

Dem Verfahren gemäß Fig. 1 werden 100 000 kg/h eines Einsatzgemisches zugeführt, dessen Zusammensetzung in

Tabelle 1 angegeben ist und das eine Temperatur von 80° C hat:

Tabelle 1:	Beisp.	Beisp.	A	В
Nichtzyklische C_4 bis C_8 - Olefine (Gew.8)	48,0	27,0	0,2	33,0
Nichtzyklische C _{S+} -Olefine(Gew. %)		4,0	6,8	3,0
C ₄ - bis C ₈ - Paraffine (Gew.%)	38,0	19,0	0,2	23,3
C ₃ Paraffine (Gew. %)		5,0	9,4	3,9
Aromaten (bis C ₃) (Gew. 3)	8,0	13,0	0,6	14,7
Aromaten (C_{9+}) (Gew. 3)		11,0	51,7	3,2
Zykloalkane und Zykloalkene bis C; (Gew.%)	6,0	14,0	4,3	16,3
Zykloalkane, Zykloalkene, Polynaphthene, C: (Gew.3)		7,0	26,8	2,6

Unter Zufuhr von 150000 kg/h Wasserdampf aus der Leitung (4) wird das Einsatzgemisch in der Kolonne (2) vollständig verdampft und nach oben aus der Kolonne (2) geführt. Die Temperatur und der Druck in verschiedenen Leitungen ist in der Tabelle 2 angesehen

Tabelle 2:	Beispiel 1		Beispiel 2				
Leitung	Temperatur(°C)	Druck(bar)	Temperatur(°C)	Druck(bar)			
5	111	1,7	111	1,7			
7	420	1,5	420	1,5			
9	490	1.4	490	1,1			
12	440	1,2	440	1,2			
13	170	1,1	170	1,1			
13 a	145	4,2	145	4,2			
17	121	4,0	121	4,0			
19	121	4,0	121	4,0			
16	117	1,8	117	1,8			
4	117	1,75	117	1,75			
25			114	1,8			

Die Leistung des Verdichters (14) beträgt 17 MW, zur direkten Kühlung wird zwischen den Verdichterstufen Wasser in das Gemisch eingedüst. Das aus der Leitung (19) abgezogene Produktgemisch, dessen Kohlenwasserstoffe noch dampfförmig sind, hat die in Tabelle 3 angegebene Zusammensetzung:

Tabelle 3:		Beispiel 1	Beispiel 2
Propylen	(Gew. है)	16,3	12,8
Ethylen	(Gew. 3)	3,7	3,0
Butene	(Gew. %)	12,2	9,4
Olefine, C4 bis C3	(Gew. %)	2,4	5,4
Andere	(Gew. 3)	44,4	48,4
Wasserdampf	(Gew. %)	21,0	21,0

Die Verdichtung der Reaktionsprodukte macht es also möglich, daß 95 MW Wärme aufgebracht und eine Kühlleistung von ebenfalls etwa 95 MW, die zum Auskondensieren des Wassergehalts im Produktgemisch erforderlich ist, dadurch eingespart werden, daß man 17 MW Verdichterleistung aufbringt.

Beispiel 2:

Man arbeitet gemäß Fig. 2 und führt der Kolonne (2) durch die Leitung (1) 100000 kg/h eines Einsatzgemisches mit 80°C und der in Tabelle 1 (oben) angegebenen Zusammen-

setzung zu. In diesem Einsatzgemisch ist ein höherer Anteil an schwersiedenden Komponenten als im Einsatzgemisch des Beispiels 1 enthalten. Durch die Leitung (4a) werden 33 000 kg/h Prozeßdampf zugeführt, wobei 83 Gew. 🕏 des Einsatzgemisches verdampft und nach oben aus der Kolonne(2) abgeführt werden. Der nichtverdampfte Rest des Einsatzgemisches wird mit wäßrigem Kondensat durch die Leitung (25) abgezogen. Die in der Leitung (28) abgezogenen Kohlenwasserstoffe (16970 kg/h) haben die in Tabelle 1, Spalte A angegebene Zusammensetzung. Das durch Leitung (27) abgezogene Kondensat wird in die Leitung (16) eingespeist und so in den Kondensatkreislauf zurückgeführt. Der Kohlenwasserstoffanteil des Gemisches, das die Kolonne (2) über Kopf verläßt, hat die in Tabelle 1, Spalte B angegebene Zusammensetzung. Die folgenden Prozeßschritte sind analog zu den in Beispiel 1 beschriebenen. Die Temperatur und der Druck in den verschiedenen Leitungen ist in Tabelle 2 angegeben. Diesem Gemisch werden durch die

Leitung (4b) noch 100000 kg/h Wasserdampf zugemischt, so daß der im Reaktoreinsatzstrom erforderliche Wasserdampfgehalt erreicht wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Erzeugen von C_2 - bis C_4 -Olefinen aus Wasserdampf und einem C_4 - bis C_8 -Olefine enthaltenden Einsatzgemisch, wobei man das Wasserdampf enthaltende Einsatzgemisch mit einer Eingangstemperatur von 300 bis 700°C in einen Reaktor leitet, der eine Schüttung aus körnigem, formselektivem Zeolith-Katalysator enthält, wobei man aus der Schüttung ein Wasserdampf und C_2 - bis C_4 -Olefine enthaltendes Produktgemisch abzieht, welches man durch mindestens einen Kühler leitet, dadurch gekennzeichnet, daß man das aus dem Kühler (6) kommende dampfförmige Produktgemisch verdichtet, wobei der Druck des Produktgemisches um 0,3 bis 7 bar erhöht wird, daß man das verdichtete Produktgemisch durch einen indirekten Wärmeaustauscher (15) leitet und darin das Produktgemisch soweit kühlt, daß unter Abgabe von Kondensationswärme ein wasserreiches Kondensat entsteht, daß man das kondensathaltige Produktgemisch in einen Separator leitet, aus welchem man ein wasserreiches Kondensat und, getrennt davon, ein dampfförmiges, C2- bis C4-Olefine enthaltendes Produktgemisch abzieht, daß man aus dem Separator kommendes, wasserreiches Kondensat entspannt und unter Ausnutzung der vorher bei der

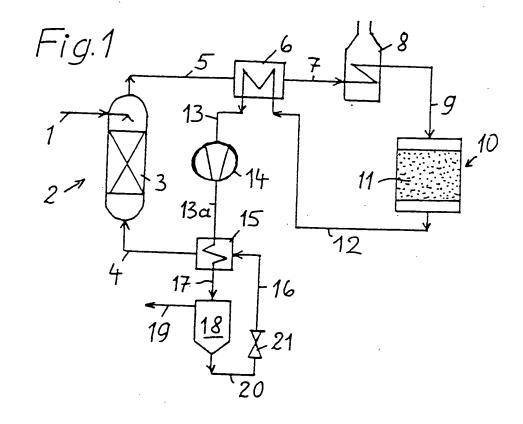
Kondensation abgegebenen Kondensationswarme im indirekten Wärmeaustauscher verdampft, daß man mindestens einen Teil des Wasserdampfs aus dem indirekten Wärmeaustauscher in eine Mischkammer leitet, welcher man das C_4 - bis C_8 - Olefine enthaltende Einsatzgemisch zuführt, und daß man

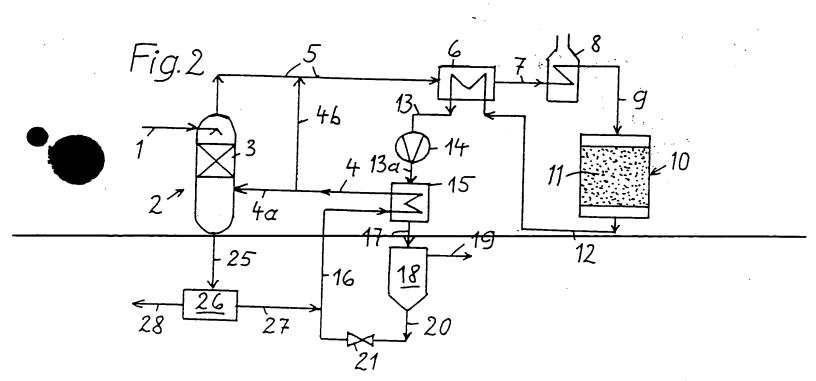
aus der Mischkammer ein wasserdampfhaltiges Gemisch abzieht, welches man erhitzt und in den Reaktor leitet.

- 2.Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das dem Reaktor zugeführte Einsatzgemisch Wasserdampf und Kohlenwasserstoffe im Gewichtsverhältnis von 0,5:1 bis 3:1 enthält.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Produktgemisch, das aus dem Kühler (6) kommt, eine Temperatur von 60 bis 200°C und einen Druck von 0,5 bis 3 bar aufweist und noch dampfförmig ist.
- 4. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß das der Mischkammer zugeführte Einsatzgemisch Kohlenwasserstoffe mit mehr als 8 C-Atomen pro Molekül enthält, daß die Mischkammer als Kolonne mit einer gas- und flüssigkeitsdurchlässigen Packung ausgebildet ist, daß man das Einsatzgemisch auf den oberen Bereich der Packung leitet und mit einer der Kolonne in den unteren Bereich der Packung zugeführten Teilmenge des Wasserdampfs C₄- bis C₃-Olefine aus dem Einsatzgemisch verdampft und zusammen mit dem Wasserdampf aus der Kolonne abführt.
- 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man aus der Kolonne ein Wasser und Kohlenwasserstoffe enthaltendes Flüssigkeitsgemisch abzieht, aus welchem man

Wasser abtrennt, welches man dem entspannten wasserreichen Kondensat vor dem indirekte Wärmeaustauscher zugibt.







Zusammenfassung

Das C_4- bis C_3 -Olefine und Wasserdampf enthaltende Einsatzgemisch wird mit einer Eingangstemperatur von 300 bis 700°C in einen Reaktor geleitet, der eine Schüttung aus körnigem, formselektivem Zeolith-Kataysator enthält. Aus der Schüttung zieht man ein Wasserdampf und C_2 - bis C_4 -Olefine enthaltendes Produktgemisch ab, welches man durch mindestens einen Kühler leitet. Das aus dem Kühler kommende dampfförmige Produktgemisch wird verdichtet, wobei der Druck des Produktgemisches um 0,3 bis 7 bar erhöht wird. Das verdichtete Produktgemisch wird durch einen indirekten Wärmeaustauscher geleitet und so weit gekühlt, daß unter Abgabe von Kondensationswärme ein wasserreiches Kondensat entsteht. Das kondensathaltige Produktgemisch leitet man in einen Separator, aus welchem man ein wasserreiches Kondensat und, getrennt davon, ein dampfförmiges C2- bis C4-Olefine enthaltendes Produktgemisch abzieht. Das wasserreiche Kondensat wird entspannt und unter Ausnutzung der vorher bei der Kondensation abgegebenen Kondensationswärme im indirekten Wärmeaustauscher verdampft, wobei man mindestens einen Teil des Wasserdampfs in eine Mischkammer leitet, welcher man C_4 - bis C_8 -Olefine enthaltendeS Einsatzgemisch zuführt.





THIS PAGE BLANK (USPTO)